

**PAT-NO:** JP404228560A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 04228560 A  
**TITLE:** DIELECTRIC MULTILAYER FILM NAD ITS FORMATION  
**PUBN-DATE:** August 18, 1992

*multi layer*

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
IWABUCHI, TAKASHI	
MIYATA, TAKEO	
MUTO, KATSUHIKO	
YAMADA, YUKA	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
MATSUSHITA GIKEN KK	N/A

**APPL-NO:** JP03129264

**APPL-DATE:** May 31, 1991

**INT-CL (IPC):** C23 C 014/08 , C23 C 014/34

## **ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To form a dielectric multilayer film without the absorption being increased, free of crazing and spectrum change due to the thermal damage resulting from its low light resistance and having enough heat resistance to be used even in the environment exposed to high temp. as the optical parts for a high-output and high -repetition laser of UV rays, etc.

**CONSTITUTION:** Oxygen gas is injected into an inert gas to be used in sputtering only when the film of a low-refraction silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ) which is easily converted to its lower oxide is formed to suppress the formation of the lower oxide and to lower the absorptivity, hence the optical and physical constants such as the refractive index and density are stabilized, and a dielectric multilayer film such as a reflection increasing film and an antireflection film having enough heat resistance to be used even in the environment exposed to the high temps. of a high-output and high -repetition laser, etc., is obtained.

**COPYRIGHT:** (C)1992,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-228560

(43) 公開日 平成4年(1992)8月18日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/08		8414-4K		
14/34		8414-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-129264

(22) 出願日 平成3年(1991)5月31日

(31) 優先権主張番号 特願平2-255833

(32) 優先日 平2(1990)9月25日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 390010021  
松下技研株式会社  
神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号

(72) 発明者 岩淵 俊  
神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内

(72) 発明者 宮田 威男  
神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

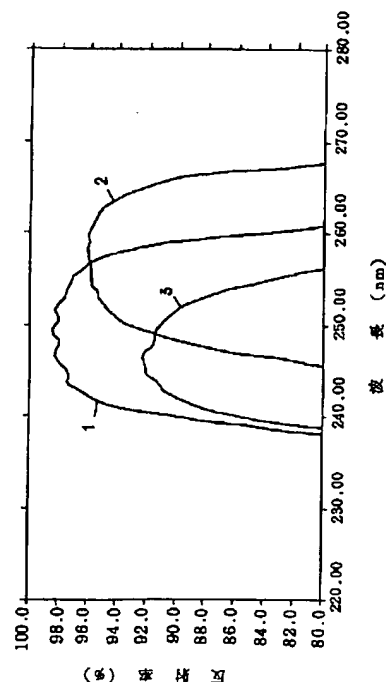
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体多層膜およびその形成方法

(57) 【要約】

【目的】 紫外線等の大出力・高繰り返しレーザ用光学部品の誘電体多層膜及びその形成方法に関するもので、吸収増加なく、低耐光力から熱ダメージにより発生する膜のひび割れやスペクトル変化がなく、大出力・高繰り返しエキシマレーザ用光学部品として高温に曝されるような環境の下でも使用できる十分な耐熱性を有した誘電体多層膜及びその形成方法を提供することを目的とする。

【構成】 低級酸化物に移行しやすい低屈折物質である二酸化珪素 ( $\text{SiO}_2$ ) 膜を形成する際のみスパッタリング時に使用する不活性ガスに酸素ガスを注入し低級酸化物化を抑制し低吸収率化を図り、屈折率や密度等の光学、物理定数を安定化することで、大出力・高繰り返しレーザ等の高温に曝される環境下でも使用できる耐熱性を有した反射増加膜や反射防止膜等の誘電体多層膜が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光学研磨した基板の表面にスパッタリング法により、不活性ガスをを用い高屈折率物質として酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) および不活性ガスに酸素 ( $O_2$ ) ガスを注入しながら低屈折率物質として二酸化珪素 ( $SiO_2$ ) を交互に積層することを特徴とする誘電体多層膜。

【請求項2】 誘電体多層膜が反射増加膜または反射防止膜であることを特徴とする請求項1記載の誘電体多層膜。

【請求項3】 反射増加膜の基板が炭化珪素 ( $SiC$ )、珪素 ( $Si$ )、弗化カルシウム ( $CaF_2$ )、合成石英 ( $SiO_2$ ) から選択されることを特徴とする請求項2記載の誘電体多層膜。

【請求項4】 反射防止膜の基板が弗化カルシウム ( $CaF_2$ )、合成石英 ( $SiO_2$ ) から選択されることを特徴とする請求項2記載の誘電体多層膜。

【請求項5】 スパッタリングの方法がマグネトロンスパッタリング法を用いたことを特徴とする請求項1記載の誘電体多層膜。

【請求項6】 不活性ガスが、アルゴン ( $Ar$ ) ガスであることを特徴とする請求項1記載の誘電体多層膜。

【請求項7】 光学研磨した基板の表面にスパッタリング法により、不活性ガスをを用い高屈折率物質として酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ )、不活性ガスに酸素 ( $O_2$ ) ガスを注入しながら低屈折率物質として二酸化珪素 ( $SiO_2$ ) を交互に積層することを特徴とする誘電体多層膜の形成方法。

【請求項8】 膜形成前の基板表面のクリーニングに於いて、膜形成時のスパッタリング中の真空度より高真空度下で不活性ガスをを用いたイオンによるクリーニングをおこなう事を特徴とする請求項7記載の誘電体多層膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、紫外線等の大出力・高繰り返しレーザ用光学部品の反射増加膜や反射防止膜等を構成する誘電体多層膜およびその形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 誘電体多層膜は各種レーザ用光学部品等 (全反射鏡、ビームスプリッター、レンズ、窓材等) に用いられているが、目標とする反射特性もしくは透過特性を得るために光学基板表面に誘電体物質を真空蒸着法等で積層し、反射防止膜や部分反射膜あるいは高反射膜を構成することは一般技術として知られている。(例えば、久保田他「光学技術ハンドブック」)。

【0003】 また、反射鏡としての多層膜構造は光学ガラス基板上に、光学的膜厚が  $\lambda/4$  ( $\lambda$  は注目する中心波長) の高屈折率物質と低屈折率物質を交互に積層した

誘電体多層膜が採用されており、その層数および屈折率の組合せによって任意の反射率の反射鏡が得られることも良く知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、高・低屈折率物質として用いられる多くの酸化物は、抵抗加熱法や電子ビーム蒸着法等の従来の蒸着方法や条件によって熱分解が起こり低級酸化物に移行し、その結果吸収の増加をもたらす、さらに屈折率や密度等の光学および物理定数が大きく変化する。このように従来の多層膜形成方法を用いて作製したレーザ用光学部品では耐光力が低く、使用できるパワーレベルは高々100W程度である。また、破壊までに至らなくとも吸収光により発生した熱により膜の屈折率や密度が変わりスペクトルが大きく変化するという課題を有していた。

【0005】 さらに、紫外線領域で代表的なエキシマレーザの出力が2KW、繰り返し数が1KHzともなると、使用する光学部品にとっては、パルスレーザであるはずのエキシマレーザ光でも連続光と同様な熱ダメージを受ける。それに加えて、従来より1桁以上高いレーザ光が照射されることにより、光学部品にとって僅かな吸収でも発生する熱が問題となる。ガラスや石英のような熱伝導度の低い基板では、特にビーム照射部位の温度上昇が激しくなり局所加熱が発生する。その結果、最初に光学部品を構成している中で、一番熱に弱い多層膜部分の破壊が起こり、次に基板等の熱変形が発生し、最後には光学部品そのものが破壊されるという課題も有していた。具体的には、従来法で作製され多層膜は300℃加熱でスペクトルが大幅に変化し、また膜のひび割れが発生するという課題を有していた。

【0006】 本発明は、上記従来技術の課題を解決するもので、大出力・高繰り返しエキシマレーザ用光学部品に使用でき、かつ光学部品が高温に曝されるような環境の下でも使用できる十分な耐熱性を有した、反射増加膜や反射防止膜等を構成する誘電体多層膜およびその形成方法を提供することを目的とするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 この目的を達成するために本発明は、光学研磨された基板表面を膜形成前に高真空中で不活性ガスイオンを用いてイオン洗浄した後、スパッタリング法により高屈折率物質である  $Al_2O_3$  と低屈折率物質である  $SiO_2$  を交互に積層する際、高屈折率物質である  $Al_2O_3$  を形成する場合は不活性ガス雰囲気中で、低屈折率物質である  $SiO_2$  を形成する場合には不活性ガスに酸素ガスを注入しながらスパッタリングする誘電体多層膜およびその形成方法である。

## 【0008】

【作用】 本発明は上記形成方法により、低級酸化物に移行しやすい低屈折物質である二酸化珪素 ( $SiO_2$ ) 膜を形成する場合のみスパッタリング用不活性ガスに酸素

3

ガスを注入することで膜の低級酸化物を抑制し低吸収率化を図り、さらに屈折率や密度等の光学および物理定数を安定化することで、大出力・高繰り返しエキシマレーザ用光学部品に使用でき、かつ光学部品が高温に曝されるような環境の下でも使用できる十分な耐熱性を有した、反射増加膜や反射防止膜等を得ることができるものである。

【0009】

【実施例】（実施例1）以下本発明の第1実施例について図面を参照しながら説明する。図1は本発明の一実施例において、光学研磨された合成石英基板上に順次交互に積層された $\text{SiO}_2$ 膜と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜からなる36層（18対）多層膜をスパッタリングガスの雰囲気を変えて形成した場合の分光反射率特性を示した図である。図1において、1は本発明による誘電体多層膜およびその形成方法に関し、 $\text{SiO}_2$ 膜の形成時のみアルゴンガスに酸素ガスを10%注入しながら形成した場合の分光反射率特性であり、2は $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜共にアルゴンガスのみで形成した場合の分光反射率特性であり、3は $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜共にアルゴンガスに酸素ガスを10%注入しながら形成した場合の分光反射率特性である。いずれも膜形成前にアルゴンガスイオンにより $1.5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ にてイオン洗浄を行った後、基板温度 $150^\circ\text{C}$ に加熱し、スパッタ時の全圧力 $2 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ 、投入パワーを1.5KWの条件で多層膜の成膜を行った。

【0010】この図から判るように、酸化物の低級酸化物への移行は高屈折率物質である $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜より低屈折率物質である $\text{SiO}_2$ 膜が激しい。 $\text{SiO}_2$ 膜を形成する場合にのみアルゴンガスに酸素ガスを注入することによる本発明の成膜方法により、低級酸化物が抑制されるため散乱や吸収が少なく屈折率、密度の安定した多層膜を得ることができる。なを、本実施例では、多層膜の総数を偶数層（36層）設けたが、奇数層としても同様の効果を得ることができる。

【0011】（実施例2）以下本発明の第2実施例について図面を参照しながら説明する。図2は本発明の一実施例において光学研磨された炭化珪素（ $\text{SiC}$ ）基板上に順次交互に積層された $\text{SiO}_2$ 膜と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜からなる48層（24対）多層膜のエキシマレーザ（ $\text{KrF}$ 、 $\text{ArF}$ 、 $\text{XeCl}$ 等）用反射鏡の構成、光学的膜厚を示した図である。図2において、4は光学研磨された炭化珪素（ $\text{SiC}$ ）基板、5は全ての層の光学的膜厚を $\lambda/4$ （例えば、 $\text{KrF}$ エキシマレーザ（ $\lambda=248 \text{ nm}$ ）用の場合には光学的膜厚は $62 \text{ nm}$ となる）にした $\text{SiO}_2$ 膜、6は全ての層の光学的膜厚を $\lambda/4$ にした $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜、7は $\text{SiO}_2$ 膜と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を交互に積層した48層（24対）の反射増加膜である。図3は以上のように構成された多層膜からなる $\text{KrF}$ エキシマレーザ用反射鏡の熱処理前後の分光反射率特性を示した

4

図である。8は加熱前と $100^\circ\text{C}$ から $600^\circ\text{C}$ まで $50^\circ\text{C}$ 毎に各30分間加熱した後の分光反射率特性であり、9はその後 $700^\circ\text{C}$ と $800^\circ\text{C}$ にて各30分間加熱した後の分光反射率特性である。いずれも電気炉を用い大気中で加熱を行い冷却後に分光光度計により絶対反射率を測定した。

【0012】この図から判るように、 $800^\circ\text{C}$ までは加熱しても分光スペクトルにほとんど変化が無く、耐熱性の優れた $\text{SiO}_2$ 非晶質膜と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 非晶質膜になっている。なお、多層膜のひび割れも発生しなかった。また、本実施例では、光学研磨した基板に炭化珪素（ $\text{SiC}$ ）を用いたが珪素（ $\text{Si}$ ）、弗化カルシウム（ $\text{CaF}_2$ ）、合成石英（ $\text{SiO}_2$ ）を用いても同様の反射増加膜を得ることができる。

【0013】図4は本発明の多層膜および形成方法により光学研磨された炭化珪素（ $\text{SiC}$ ）基板上に順次交互に積層された $\text{SiO}_2$ 膜と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜からなる多層膜の対数による反射率の変化を示した図である。この図（図4）から明らかなように、本実施例による反射増加膜は、少なくとも18対（36層）以上にする事で反射率99%を達成することが可能である。

【0014】（実施例3）以下本発明の第3実施例について図面を参照しながら説明する。図5は本発明の一実施例において光学研磨された炭化珪素（ $\text{SiC}$ ）基板上に順次交互に積層された $\text{SiO}_2$ 膜と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜からなる48層多層膜の構成、光学的膜厚を示した図である。図5において、4は光学研磨された炭化珪素（ $\text{SiC}$ ）基板、5は光学的膜厚を $\lambda/4$ （たとえば $\text{XeCl}$ エキシマレーザ（ $\lambda=308 \text{ nm}$ ）用の場合には光学的膜厚は $77 \text{ nm}$ となる）にした $\text{SiO}_2$ 膜、6は光学的膜厚を $\lambda/4$ にした $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜で、以上は図2の構成と同様なものである。図2の構成と異なるのは $\text{SiO}_2$ 膜と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜からなる最外対に調整層10を設けた点である。この調整層10は、 $\text{SiO}_2$ 膜と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の光学的膜厚の和が $\lambda/2$ （たとえば $\text{XeCl}$ エキシマレーザ（ $\lambda=308 \text{ nm}$ ）用の場合には光学的膜厚は $154 \text{ nm}$ となる）としながら $\text{SiO}_2$ 膜と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜それぞれの光学的膜厚を $\lambda/4$ からずらす（例えば、 $\text{SiO}_2$ 膜の光学的膜厚を $3 \cdot \lambda/8$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の光学的膜厚を $\lambda/8$ ）ことによって調整層10のそれぞれの膜の境界面での入射光の電界強度の最大値より低い値となる所に位置させることができ、耐光力の向上が期待できる。

【0015】（実施例4）以下本発明の第4実施例について図面を参照しながら説明する。図6は本発明の一実施例における光学研磨された弗化カルシウム（ $\text{CaF}_2$ ）基板上に $\text{SiO}_2$ 膜、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜、 $\text{SiO}_2$ 膜の順に交互に積層された3層反射防止膜の構成、光学的膜厚を示した図である。図6において、11は光学研磨された弗化カルシウム（ $\text{CaF}_2$ ）基板、12は光学的

5

膜厚が $\lambda/4$ よりも所定量ずらした膜厚（例えば、KrFエキシマレーザ（ $\lambda=248\text{nm}$ ）用の場合には $62\text{nm}$ より $10\text{nm}$ ずれた $52.0\text{nm}$ ）の第1層目の $\text{SiO}_2$ 膜、13は光学的膜厚が $\lambda/4$ よりも所定量ずらした膜厚（例えば、KrFエキシマレーザ（ $\lambda=248\text{nm}$ ）用の場合には $62\text{nm}$ より $9.4\text{nm}$ ずれた $71.4\text{nm}$ ）の第2層目の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜、14は光学的膜厚が $\lambda/4$ よりも所定量ずらした膜厚（例えば、KrFエキシマレーザ（ $\lambda=248\text{nm}$ ）用の場合には $62\text{nm}$ より $4.4\text{nm}$ ずれた $57.6\text{nm}$ ）の第3層目の $\text{SiO}_2$ 膜である。

【0016】次に、本膜厚構成により得られる効果について説明する。図7に反射スペクトルの結果を示す。15はそれぞれの光学的膜厚を前記値に一致させた場合の反射スペクトル、16はそれぞれの光学的膜厚を前記値より5%増加させた場合の反射スペクトル、17はそれぞれの光学的膜厚を前記値より5%減少させた場合の反射スペクトルを示した図である。この図（図7）から明らかに、本実施例による反射防止膜は、それぞれの光学的膜厚を前記値に対して5%増減しても反射率

0.5%以下を達成することが可能である。

【0017】なを、本実施例では、光学研磨した基板に弗化カルシウム（ $\text{CaF}_2$ ）を用いたが合成石英（ $\text{SiO}_2$ ）を用いても同様の反射防止膜を得ることが可能である。

【0018】また、本実施例においても前実施例において説明したと同様の耐熱性を有することはもちろんである。

【0019】

【発明の効果】以上のように本発明は、 $\text{SiO}_2$ 膜を形成する場合にのみ不活性がスに酸素ガスを注入することにより、 $\text{SiO}_2$ 膜の低級酸化物への移行を抑制し低吸収率化を図り、さらに屈折率や密度、ストレス等の光学および物理定数を安定化することが出来、その結果耐光力が向上し大出力・高繰返しエキシマレーザ用光学部品に使用でき、かつ光学部品が高温に曝されるような環境の下でも使用できる十分な耐熱性を有した高反射膜、反射防止膜等を得ることができるので、その効果は大である。

【図面の簡単な説明】

6

【図1】第1図は本発明の第1の実施例における合成石英基板上に $\text{SiO}_2$ 膜と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜からなる36層（18対）多層膜をスパッタリングガスの雰囲気を変えて形成した場合の分光反射率特性図

【図2】第2図は本発明の第2の実施例における光学研磨された炭化珪素（ $\text{SiC}$ ）基板上に順次交互に積層された $\text{SiO}_2$ 膜と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜からなる48層（24対）多層膜のエキシマレーザ用反射鏡の構成図

【図3】第3図は本発明の第2の実施例における多層膜からなるKrFエキシマレーザ用反射鏡の熱処理前後の分光反射率特性図

【図4】第4図は本発明の第2の実施例における光学研磨された炭化珪素（ $\text{SiC}$ ）基板上に本発明の多層膜および形成方法により順次交互に積層された $\text{SiO}_2$ 膜と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜からなる多層膜の対数による反射率の変化図

【図5】第5図は本発明の第3の実施例における光学研磨された炭化珪素（ $\text{SiC}$ ）基板上に順次交互に積層された $\text{SiO}_2$ 膜と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜からなる48層多層膜の構成図

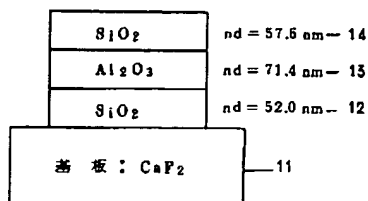
【図6】第6図は本発明の第4の実施例における光学研磨された弗化カルシウム（ $\text{CaF}_2$ ）基板上に $\text{SiO}_2$ 膜、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜、 $\text{SiO}_2$ 膜の順に交互に積層されたKrFエキシマレーザ用の3層反射防止膜の構成図

【図7】第7図は本発明の第4の実施例における光学研磨された弗化カルシウム（ $\text{CaF}_2$ ）基板上に $\text{SiO}_2$ 膜、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜、 $\text{SiO}_2$ 膜の順に交互に積層されたKrFエキシマレーザ用の3層反射防止膜の反射スペクトルの結果図

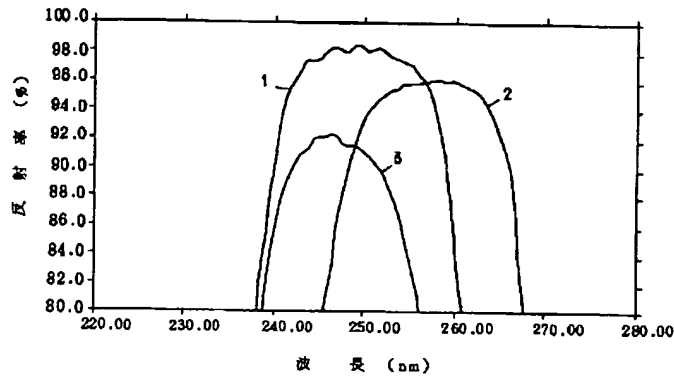
【符号の説明】

- 4 基板
- 5 2酸化珪素膜
- 6 酸化アルミニウム膜
- 7 反射増加膜
- 10 調整層
- 11 基板
- 12 2酸化珪素膜
- 13 酸化アルミニウム膜
- 14 2酸化珪素膜

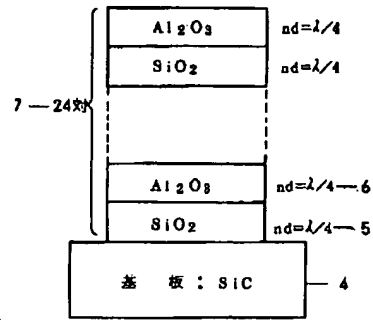
【図6】



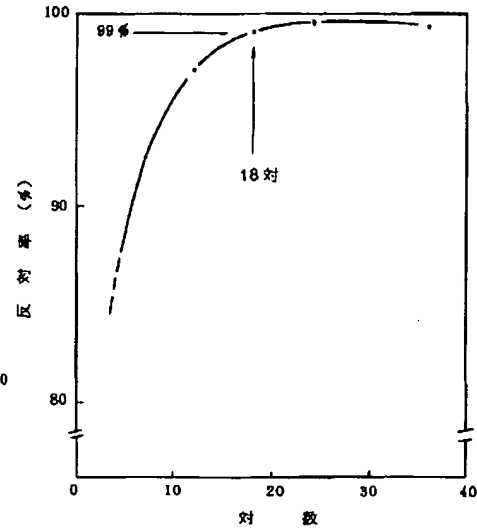
【圖1】



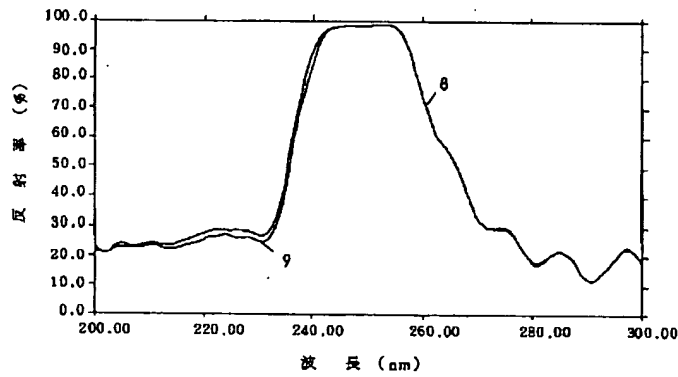
【圖2】



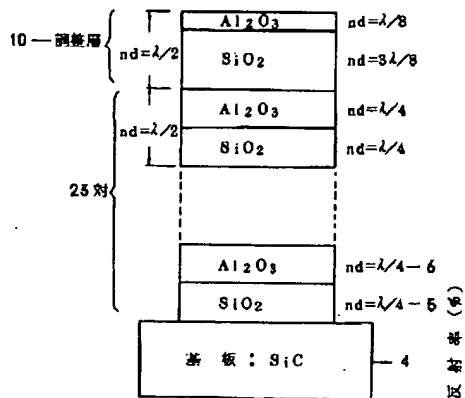
【圖4】



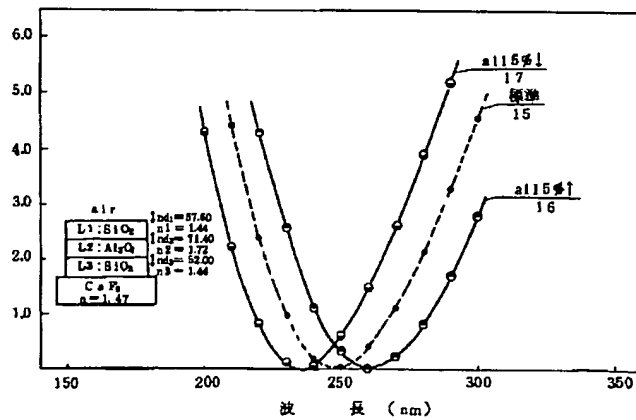
【圖3】



【圖5】



【圖7】



フロントページの続き

(72)発明者 武藤 勝彦

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1  
号 松下技研株式会社内

(72)発明者 山田 由佳

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1  
号 松下技研株式会社内